

PRODUCTION OF FINE GRAIN OF TITANIUM OXIDE

Patent Number: JP2000143241
Publication date: 2000-05-23
Inventor(s): ITO SEISHIRO;; TADA HIROAKI;; IWASAKI MITSUNOBU;; HAGINO SEIJI
Applicant(s): NIPPON ALUM CO LTD
Requested Patent: ☐ JP2000143241
Application Number: JP19980320285 19981111
Priority Number(s):
IPC Classification: C01G23/047; B01J35/02
EC Classification:
Equivalents: JP3043321B2

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a production process by which fine titanium oxide grains having high photocatalyst activity can easily be produced with simple equipment.

SOLUTION: This production process comprises: a first stage for dissolving titanyl sulfate in a mixed solvent consisting of water and alcohol to obtain a solution; a second stage for heating and refluxing the solution; a third stage for filtering and washing the resulting solution to obtain fine titanium oxide grains; and a fourth stage for subjecting the fine titanium oxide grains to heat treatment to vaporize and remove alcohol and sulfate ion from the fine titanium oxide grains; wherein the washing operation in the third stage comprises washing with an aqueous solution containing alcohol, alcohol solution or mixed solution consisting of water and alcohol and also, the heat treatment in the fourth stage is performed at 400-800 deg.C.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-143241

(P2000-143241A)

(43) 公開日 平成12年5月23日 (2000.5.23)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

キーワード (参考)

C 0 1 G 23/047

C 0 1 G 23/047

4 G 0 4 7

B 0 1 J 35/02

B 0 1 J 35/02

J 4 G 0 6 9

審査請求 有 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平10-320285

(22) 出願日

平成10年11月11日 (1998.11.11)

(71) 出願人 000004732

株式会社日本アルミ

大阪府大阪市淀川区三国本町3丁目9番39号

(72) 発明者 伊藤 征司郎

奈良県生駒市あすか野北3-1-11

(72) 発明者 多田 弘明

奈良県奈良市千代ヶ丘2丁目8-69

(72) 発明者 岩崎 光伸

奈良県奈良市鶴舞東町1丁目39-304

(74) 代理人 100062144

弁理士 青山 葆 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化チタン微粒子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高い光触媒活性を有する酸化チタン微粒子を、簡素な設備で容易に得ることができる製造方法を提供すること。

【解決手段】 硫酸チタニルを水とアルコールの混合溶液に溶解する第1工程と、その溶液を加熱還流する第2工程と、ろ過、洗浄して、酸化チタン微粒子を得る第3工程と、酸化チタン微粒子を加熱処理して、該微粒子からアルコール及び硫酸イオンを気化除去させる第4工程とを備え、第3工程における洗浄が、アンモニアを含んだ、水溶液又はアルコール溶液又は水とアルコールの混合溶液による洗浄を含んでおり、第4工程における加熱処理を400～800℃で行うことを特徴としている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 硫酸チタニルを水とアルコールの混合溶液に溶解する第1工程と、

その溶液を加熱還流する第2工程と、

ろ過、洗浄して、酸化チタン微粒子を得る第3工程と、

酸化チタン微粒子を加熱処理して、該微粒子からアルコール及び硫酸イオンを気化除去させる第4工程とを備え、

第3工程における洗浄が、アンモニアを含んだ、水溶液又はアルコール溶液又は水とアルコールの混合溶液による洗浄を含んでおり、

第4工程における加熱処理を400～800℃で行うことを特徴とする酸化チタン微粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高い光触媒活性を有する酸化チタン微粒子を得ることのできる製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、酸化チタンの光触媒活性を利用した研究開発が、盛んに行われている。酸化チタンは、光触媒反応により強い酸化作用を誘起する。即ち、酸化チタンに、そのバンドギャップエネルギーより大きなエネルギーを有する光を照射すると、価電子帯から電子が励起され、その電子が伝導帯に移動し、価電子帯に正孔が生成する。そして、その正孔が非常に反応性に富んだ酸化能を有しているため、半導体表面即ち酸化チタン表面で酸化作用が誘起される。このような光触媒反応によって誘起された強い酸化作用に基づき、酸化チタンは、大気中の窒素酸化物等の有害物質の分解除去、悪臭物質、例えば、メルカプタン、アンモニア、アミン、アルデヒド等の分解除去、エチレン等の植物成長物質の分解除去、排水中のBODやCODの低減、排水の脱色等に、利用することができる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】現在、光触媒として利用されている酸化チタンの多くは、アナタース型酸化チタンである。その理由としては、①光触媒活性が強いこと、②化学的に安定であり、安全性が高いこと、③白色であり、薄膜が無色透明であること、等が挙げられる。しかしながら、アナタース型酸化チタンも、他の多くの光触媒と同様に、紫外線の照射では強い酸化作用を誘起するが、可視光線の照射のみでは強い酸化作用を誘起することができない。ちなみに、現在使用されている酸化チタンでは、太陽光のエネルギーの3～5%を利用してはいるにすぎない。そこで、更に高い光触媒活性を有する酸化チタンが、強く要望されている。

【0004】本発明は、高い光触媒活性を有する酸化チタン微粒子を、簡素な設備で容易に得ることができる製造方法を提供すること、を目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、請求項1記載の酸化チタン微粒子の製造方法は、硫酸チタニルを水とアルコールの混合溶液に溶解する第1工程と、その溶液を加熱還流する第2工程と、ろ過、洗浄して、酸化チタン微粒子を得る第3工程と、酸化チタン微粒子を加熱処理して、該微粒子からアルコール及び硫酸イオンを気化除去させる第4工程とを備え、第3工程における洗浄が、アンモニアを含んだ、水溶液又はアルコール溶液又は水とアルコールの混合溶液による洗浄を含んでおり、第4工程における加熱処理を400～800℃で行うことを特徴としている。

【0006】アルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等の低脂肪族アルコールが、好ましく用いられる。

【0007】硫酸チタニルはアルコールに溶解しないので、硫酸チタニルを水とアルコールの混合溶液に溶解するには次のようにするのが良い。即ち、①硫酸チタニルに水を加えて硫酸チタニル水溶液を生成し、これにアルコールを加える、②硫酸チタニル水溶液をアルコールに滴下する、③先に水とアルコールの混合溶液を調製し、これに硫酸チタニルを添加する。

【0008】酸化チタン微粒子は、硫酸チタニルを水に溶解して加熱すれば得られる。しかし、その場合には、大過剰に存在する水によって急速に加水分解及び凝集が進行し、結果として得られる酸化チタン微粒子は、10～数十nmの粒子径を有する不均一なものとなる。ところが、請求項1記載の方法のように、硫酸チタニルを水とアルコールの混合溶液に溶解した場合には、溶液中における水の存在を希薄にできるために加水分解の進行を制御でき、凝集も抑制できるので、得られる酸化チタン微粒子は、数nmの小さな粒子径を有し且つ粒子径が均一なものとなる。

【0009】水とアルコールの混合溶液におけるアルコール濃度は20～90%が好ましく、特に60～80%が好ましい。アルコール濃度が90%より高いと、酸化チタン微粒子の生成量が極端に少なく生産性が低くなり、アルコール濃度が20%より低いと、酸化チタン微粒子が10nmより大きくなる。

【0010】水とアルコールの混合溶液における硫酸チタニル濃度は0.1～0.2mol/lが好ましく、特に0.14～0.18mol/lが好ましい。硫酸チタニル濃度が0.1mol/lより低いと、酸化チタン微粒子の生成量が極端に少なく生産性が低くなり、硫酸チタニル濃度が0.2mol/lより高いと、酸化チタン微粒子が異常成長し凝集して粒子径が大きくなる。

【0011】洗浄に使用するアンモニアの濃度は、0.01N以上であれば良いが、高濃度では作業環境上問題もあることから、0.01～2Nが好ましい。

【0012】請求項1記載の発明においては、第4工程における加熱処理温度が400～800℃であることにより、高結晶性のアナタース型酸化チタンが得られる。ちなみに、温度が400℃より低いと、結晶性の良い酸化チタンが得られず、それ故に光触媒活性が悪く、800℃より高いと、ルチル型酸化チタンが主成分となり、光触媒活性が低下する。

【0013】しかも、第3工程において、アンモニアで洗浄を行っているので、次のような作用を奏する。

①硫酸イオンの除去効果が大い。

②水単独やアルコール単独で洗浄した場合には、その後に600℃以上で加熱処理すると、酸化チタン微粒子の結晶構造がルチル型リッチとなり、光触媒活性が低下する。しかし、アンモニアで洗浄した場合には、その後に600℃以上で加熱処理しても、酸化チタン微粒子の結晶性が良くなり、即ち高結晶性となり、結晶構造もアナタース型リッチとなる。

③600℃以下で加熱処理した場合には、アンモニアによって酸化チタン微粒子の表面に酸素欠陥が生成する。この酸素欠陥を表面に有する酸化チタン微粒子は、ガス吸着性に優れているため、結果として、光触媒活性が向上する。

【0014】ちなみに、酸化チタンの結晶構造には、主として、アナタース型、ルチル型、非晶質型がある。ルチル型酸化チタンのバンドギャップは3.0 eVであるが、アナタース型酸化チタンのバンドギャップは3.2 eVであり、これらのバンドギャップに相当するエネルギーを光エネルギーに換算すると、それぞれ413 nmと387 nmとなる。このことは、ルチル型酸化チタンが、アナタース型酸化チタンよりも、長波長の光を利用できること、即ち、可視光線領域における光触媒活性が強いことを示している。しかし、ルチル型酸化チタンは、アナタース型酸化チタンよりも、バンドギャップが

低い分だけ光触媒反応により誘起する酸化作用も低い。それ故、ルチル型酸化チタンの含有量が多くなりすぎると、全体の光触媒活性が弱くなる。従って、酸化チタンの主たる結晶構造は、アナタース型、特に高結晶性のアナタース型が好ましく、ルチル型は含まれてもよいが少量であるのが好ましい。また、非晶質型酸化チタンは光触媒活性が低いので、含まないのが好ましい。

【0015】

【発明の実施の形態】（実施形態1～3）硫酸チタニル・5水和物（ $\text{TiOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）40 mmolを、蒸留水50 mlに溶解した後、これに、攪拌下、エタノール200 mlを加えた（第1工程）。そして、この溶液を沸点温度で2時間加熱還流した（第2工程）。得られた沈殿物を、遠心分離法による1 Nアンモニア水洗浄及びメタノール洗浄をそれぞれ3回施した後（第3工程）、所定温度で2時間加熱処理した（第4工程）。なお、所定温度は、400℃、600℃、800℃とした。

【0016】（比較形態1，2）加熱処理における所定温度を300℃、900℃とし、その他は実施形態1と同様に行った。

【0017】（比較形態3～7）加熱還流後に得られた沈殿物を、遠心分離法による純粋洗浄及びメタノール洗浄をそれぞれ3回施した後、所定温度で2時間加熱処理することとし、その他は実施形態1と同様に行った。なお、所定温度は、300℃、400℃、600℃、800℃、900℃とした。

【0018】実施形態1～3及び比較形態1～7について、主たる処理条件、得られた酸化チタン微粒子の性状、及び微粒子に含有される硫酸濃度を、表1に示す。

【0019】

【表1】

| | アンモニア 洗浄 | 加熱温度 (℃) | 平均粒子径 (nm) | 比表面積 (m ² /g) | 結晶構造 | 硫酸濃度 (ppm) |
|-------|-------------|-------------|---------------|-----------------------------|--------------------|---------------|
| 実施形態1 | 有 | 400 | 9.6 | 162.5 | アナタース | 0 |
| 実施形態2 | 有 | 600 | 10.4 | 150.4 | 高結晶アナタース | 0 |
| 実施形態3 | 有 | 800 | 22.8 | 68.4 | 高結晶アナタース 僅かにルチル | 0 |
| 比較形態1 | 有 | 300 | 9.8 | 158.7 | 低結晶アナタース | 0 |
| 比較形態2 | 有 | 900 | 45.8 | 34.1 | 主はルチル アナタース | 0 |
| 比較形態3 | 無 | 300 | 10.0 | 156.2 | 低結晶アナタース | 940 |
| 比較形態4 | 無 | 400 | 9.7 | 161.0 | 低結晶アナタース | 520 |
| 比較形態5 | 無 | 600 | 12.0 | 142.4 | 高結晶アナタース | 65 |
| 比較形態6 | 無 | 800 | 24.7 | 63.2 | 主はルチル アナタース | 0 |
| 比較形態7 | 無 | 900 | 68.5 | 22.8 | ルチル | 0 |

【0020】表1からわかるように、アンモニア水洗浄の有無が異なるだけの実施形態3と比較形態6とを比べると、比較形態6では結晶構造はルチル型が主であるが、実施形態3では殆どが高結晶性アナタース型である。また、アンモニア水洗浄がなく加熱温度も低い比較形態4では結晶構造は低結晶アナタース型であるが、実施形態1ではアナタース型となっている。また、アンモニア水洗浄の有無が異なるだけの実施形態2と比較形態5とを比べると、結晶構造はいずれも高結晶性アナタース型であるが、実施形態2の方が平均粒子径が小さい。30
また、アンモニア水洗浄を行った実施形態1～3及び比*

*較形態1, 2では、硫酸が完全に除去されている。

【0021】(比較形態8, 9)市販の光触媒酸化チタンである商品名「ST-1」(石原産業株式会社製)を比較形態8として、また、同じく商品名「P-25」(日本アエロジル社製)を比較形態9として、用いた。

【0022】実施形態1～3及び比較形態1～9について、主たる処理条件及び得られた酸化チタン微粒子の光触媒活性を、表2に示す。

【0023】

【表2】

| | アンモニア 洗浄 | 加熱温度 (℃) | 速度定数k (h ⁻¹) |
|-------|-------------|-------------|--------------------------|
| 実施形態1 | 有 | 400 | 1.2612 |
| 実施形態2 | 有 | 600 | 3.5832 |
| 実施形態3 | 有 | 800 | 2.1703 |
| 比較形態1 | 有 | 300 | 0.2557 |
| 比較形態2 | 有 | 900 | 0.3811 |
| 比較形態3 | 無 | 300 | 0.2020 |
| 比較形態4 | 無 | 400 | 0.9744 |
| 比較形態5 | 無 | 600 | 2.8819 |
| 比較形態6 | 無 | 800 | 0.4083 |
| 比較形態7 | 無 | 900 | 0.0891 |
| 比較形態8 | ST-01 | | 0.5512 |
| 比較形態9 | P-25 | | 1.2216 |

【0024】光触媒活性の評価は、次のように行った。即ち、まず、試料0.2gをサンプルホルダーにセットし、それを反応容器（容量700ml）に入れ、真空ポンプで約 1.1 ± 0.1 Torrになるまで真空に引いた。次に、アセトアルデヒド標準ガス（ネリキガス製、508ppm）を300Torrになるまで注入した後、空気を導入して常圧とした。そして、アセトアルデヒドの濃度が一定になるまで30分置きに0.5mlずつ採取してガスクロマトグラフで分析し、濃度が一定になったら、キセノンランプを試料に照射しつつ、10～30分置きに0.5mlずつ採取してアセトアルデヒド濃度を測定した。得られた結果を次の一次速度式（1）で解析し、アセトアルデヒド分解速度定数kを光触媒活性の指標とした。

$$\text{【0025】 } \ln(C_s/C_t) = kt \dots\dots (1)$$

Cs：アセトアルデヒド初期濃度

Ct：t分後のアセトアルデヒド濃度

k：速度定数

t：キセノンランプ照射時間

【0026】なお、キセノンランプの照射条件は、波長*20

* $\lambda > 300 \text{ nm}$ 、光量 3.7 mW/cm^2 ($\lambda > 254 \text{ nm}$ において)、 0.9 mW/cm^2 ($\lambda > 450 \text{ nm}$ において)である。

【0027】表2からわかるように、比較形態1では加熱温度が低すぎるため、また、比較形態2では加熱温度が高すぎるため、光触媒活性は低かった。また、アンモニアで洗浄を行った実施形態は、行わなかった比較形態に比して、高い光触媒活性を示し、しかも、市販の光触媒酸化チタンよりも高い光触媒活性を示した。

【0028】

【発明の効果】以上のように、請求項1記載の発明によれば、紫外線領域から可視光線領域にかけての広い波長領域において高い光触媒活性を発揮できる酸化チタン微粒子を得ることができる。しかも、溶解、加熱還流、ろ過、洗浄、及び加熱という簡単な作業を行うだけであるので、簡素な設備で容易に、酸化チタン微粒子を得ることができる。なお、得られた酸化チタン微粒子は、顔料、触媒、焼結材料、紫外線吸収材としても、利用できる。

フロントページの続き

(72)発明者 萩野 清二

大阪府大阪市淀川区三国本町3丁目9番39
号 株式会社日本アルミ内

Fターム(参考) 4G047 CA04 CB05 CC03 CD03

4G069 AA08 BA04A BA48A BA48C

BB10B BB10C BC50B BC50C

BE06C BE17C CA17 EB19

FB08 FB48 FC04 FC07 GA13